

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-105977

(43)Date of publication of application : 11.05.1988

(51)Int.Cl.

C23C 26/00
// B01D 13/04
C03C 17/06
C03C 17/32
C04B 41/88

(21)Application number : 61-249543

(22)Date of filing : 22.10.1986

(71)Applicant : ISE KAGAKU KOGYO KK

(72)Inventor : UTSUGI TAKESHI
HIRAKAWA SHOICHIRO
YOSHII MINORU

(54) METHOD FOR FORMING THIN FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To permit formation of a thin film which is thin and is hardly breakable by packing a packing material into the apertures of many small holes opened on the surface of a substrate and depositing the thin film on the substrate surface, then removing the packing material.

CONSTITUTION: A porous body having the many small holes opened on the surface; for example, porous glass, sintered body of fine ceramic grains such as Al_2O_3 and sintered body of fine metallic grains are used. Such porous body is formed to a prescribed shape and the packing material for example, paraffin, low melting point alloy, starch or the like is packed into the apertures of the small holes to close the small holes. The thin film is formed in this state on the surface of the porous body by a chemical plating method, vapor phase method, sputtering method, etc., then the packing material is removed by melting and evaporating by heating, physical and chemical dissolution, etc. The thin film is thereby formed to cover the apertures of the small holes and the apertures function as the supporting frame for the thin film.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-105977

⑬ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)5月11日
C 23 C 26/00		K-7141-4K	
// B 01 D 13/04		L-7141-4K	
C 03 C 17/06		R-8314-4D	
		8017-4G	
		Z-8017-4G	
C 04 B 41/88		J-7412-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 薄膜を形成させる方法

⑯ 特 願 昭61-249543

⑰ 出 願 昭61(1986)10月22日

⑱ 発 明 者	宇 都 木 毅	神奈川県横須賀市湘南鷹取1-24-14
⑲ 発 明 者	平 川 正 一 郎	千葉県山武郡大網白里町大網511-6
⑲ 発 明 者	吉 井 実	千葉県茂原市木崎743
⑳ 出 願 人	伊勢化学工業株式会社	東京都中央区八重洲2丁目7番12号
㉑ 代 理 人	弁理士 梅村 繁郎	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜を形成させる方法

2. 特許請求の範囲

(1) 表面に開孔する多数の小孔を有する基体の該小孔開孔部に充填材を充填し、次いで基体表面に薄膜を被着せしめた後充填材を除去することを特徴とする多孔質体表面開孔部を覆って薄膜を形成させる方法。

(2) 多孔質体は多孔質硝子であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜を形成させる方法。

(3) 小孔の大きさは40~100,000 Åであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の薄膜を形成させる方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は多孔質体表面開孔部を覆って薄膜を形

成させる方法に関するものである。

(従来技術)

Pd膜、Ni膜、シリコーンゴム膜、ポリイミド膜等の薄膜は水素分離、酸素富化等の各種用途に使用される。従来法にあっては、予め所定厚みの薄膜を製造し、この薄膜を支持枠等で支持して使用する。薄膜には、このような枠体への取付方法、支持方法に耐えるだけの機械的強度を附与する必要がある。あまり薄い膜を使用すると枠体への取付工程或は使用中に破損し易い。又薄膜の厚みには製造工程上の制約もあり、あまり厚みの小さいものは実用化されていない。

薄膜を支持枠で支持して使用する場合、支持枠開孔部のディメンションが小さい程、厚みの小さい膜を使用することが可能となる筈である。又支持枠開孔部を覆って直接薄膜を形成させることができれば、薄膜を枠体に取り付ける際の破損も生ずることがなく、薄い膜を使用することが可能となる筈である。しかし乍ら、このような技術的命題を解決する方法は知られておらず、膜厚が大きく

なると性能が低下する場合でも、止むを得ず、厚い膜を使用せざるを得なかった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来技術が有していた前述の問題点を解決し、従来知られていなかった枠体の開孔部を覆って直接薄膜を形成する方法を新規に提供することを目的とするものである。

〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段)

本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、表面に開孔する多数の小孔を有する基体の該小孔開孔部に充填材を充填し、次いで基体表面に薄膜を被着せしめた後充填材を除去することを特徴とする多孔質体表面開孔部を覆って薄膜を形成させる方法を提供するものである。

本発明においては、表面に開孔する多数の小孔を有する多孔質体を使用する。このような多孔質体としては Al_2O_3 等のセラミックス微粒の焼結体、金属微粒の焼結体、多孔質硝子为例示されるが、多孔質硝子を使用するのが好ましい。

このようにして生成した CaO 、 B_2O_3 を主成分とする分相を溶解除去することによって多孔質硝子が形成される。

B_2O_3 は上述の説明からも首肯しうるように小孔の大きさを決定する重要な因子であり、分相中に移行して除去される B_2O_3 量、或は逆に多孔硝子中に残存する B_2O_3 量は、小孔の径の均一性と密接な関係を有することが判明した。

上記成分を前述の範囲内に保つことにより好適な多孔質体をうることができる。

硝子 A、B を所定形状に成型した後熱処理して CaO 、 B_2O_3 を主体とする相(以下 CaO 、 B_2O_3 相という)を分相せしめる。加熱処理温度が高い程、又熱処理時間が長い程 CaO 、 B_2O_3 相は大きくなり、従って得られる多孔硝子の小孔の径は大きくなる傾向を有し、熱処理条件を選択することによって小孔の径を 40~100,000 Å の範囲所望の値とすることができる。このようにして得られた多孔質硝子は、小孔の径は均一であり、本発明の目的を達成するのに極めて好適なものである。

多孔質硝子としてはバイコール硝子、或は SiO_2 45~70 wt%, B_2O_3 8~30 wt%, CaO 8~25 wt%, Al_2O_3 5~15 wt%, Na_2O 3~8%, K_2O 1~5%, $Na_2O + K_2O$ 4~13 wt%, MgO 0~8 wt% なる組成を有する硝子(以下硝子 A という)又は SiO_2 45~70 wt%, B_2O_3 8~30 wt%, CaO 8~25 wt%, Al_2O_3 5~15 wt% なる組成を有する硝子(以下硝子 B という)を熱処理して B_2O_3 、 CaO を主体とする相を分相せしめ、この相を溶解除去することによって得られる多孔質硝子(以下、多孔質硝子 A 又は B と呼ぶ)が特に適当である。

上述した組成を有する硝子 A 又は B の上記成分のうち SiO_2 は分相、除去工程によって得られる多孔硝子の骨格を形成するための基幹成分であり、 Al_2O_3 は補助成分として得られた多孔硝子の脆さを減少させる作用を有する。 B_2O_3 は一方において多孔硝子の骨格を形成する補助成分として機能するが、他方 CaO と協同して、熱処理によって微少な分相を生成する作用を有する。そして

加熱処理を行った硝子を HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等の酸中に浸漬して CaO 、 B_2O_3 相を溶解除去する。なお酸処理を行なうに先立ち、 HF 溶液で短時間その表面をエッチング処理するのが望ましい。

前述したように熱処理の条件によって、得られる多孔硝子の小孔の径を制御することができるが、小孔の径は多孔質硝子中に残存する B_2O_3 の量に応じて変化すること及びこの B_2O_3 の量は熱処理、酸処理の条件によって左右されることが判明した。そして B_2O_3 が望ましく 0.5 wt% 以上残存するようこれらの条件を定めることにより特に好適な結果の得られることが判明した。

望ましい処理条件は次の通りである。

加熱温度 600~850℃

加熱時間 2~48hr、望ましくは 12~24hr

酸の種類 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3

酸の濃度 0.01~2.0 N、望ましくは 0.1~1.0 N

処理時間 2~20hr、望ましくは 4~16hr

温度 50~95℃、望ましくは 80~90℃

本発明においては、所定形状に形成した多孔質体を基体として使用する。このような基体は例えば所定形状に成型した原料硝子に分相処理、溶解処理を施すことによって得ることができる。

基体の小孔開口部に充填材を充填し、小孔を閉塞し、この状態で基体表面に薄膜を被着せしめることにより、基体開口部を覆って薄膜を形成させ、次いで充填材を除去することにより、多孔質体開口部を支持枠とした薄膜を形成させることができる。多孔質体の開口部の大きさは極めて小さく直径40～100,000 Å程度とすることができ、薄膜はこの開口部を覆って直接形成されるので、本発明の方法によるときは、0.5 μ程度の薄膜を破損の恐れなく製造、使用することが可能となった。

充填材としてはパラフィン、低融点合金、CMC（カルボキシメチルセルローズ）、澱粉等を用いることができる。これらの充填材は熔融或は溶解して液状として使用し、小孔中に充填した後、冷却或は溶媒の蒸発等の手段により望ましく

は固化せしめる。

小孔に充填する手段に特に限定はないが、基体の一方の側を減圧状態として、上記のような充填材を含む液体を基体の他方の側に接触させて吸引する方法、或は基体を容器中に収納し、容器を真空系と接続して基体の小孔中に含まれる空気を充分脱気し、次いで容器中に充填材を含む液体を注入する等の方法を用いることができる。

小孔を閉塞した基体上に薄膜を形成させる。この際基体の開口部以外の表面部分に附着している充填材は、予め充分除去するのが適当である。

薄膜の種類及び形成方法には特に限定はなく、形成方法としては化学メッキ法、気相法、スパッタリング法、真空蒸着法、塗布法等の公知の方法を、又薄膜としては金属膜、セラミックス膜、プラスチック膜、ゴム膜、シリコン膜等を例示することができ、0.5～50 μ程度の薄膜を形成させることができる。なお充填材は、薄膜を形成する際、薄膜を形成すべき材料が、小孔中に侵入するのを防止し、該材料を支持する作用を有するも

のであれば足り、必ずしも固体である必要はなく、流動パラフィン、寒天、水銀、比較的粘潤な澱粉細等を用いることも可能である。

又或る種の液体も充填材として機能することが判明した。例えば $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ を用いて化学メッキ法によってPd膜を形成させる際、低級アルコールが有効に機能することが判明した。

その作用については明らかではないが、 $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ は低級アルコールに溶解性を有しないため、低級アルコールを充填した基体に $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ 溶液を接触せしめると、界面において $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ が析出することも一因と考えられる。

薄膜を形成させた後、充填材を除去する。除去手段に特に限定はなく、加熱溶融蒸発、物理的又は化学的溶解或は化学分解等の手段を例示することができる。例えばパラフィン、低融点合金は加熱溶融、或は物理的又は化学的溶解によって、澱粉質充填材は酵素を用いて分解することにより除去することができる。

本発明薄膜は各種用途に使用することができる。

例えば多孔質硝子を基体として用いてPd膜を形成させ、水素分離用媒体として用いることができる。又 Al_2O_3 粒焼結体を基体として用い、極めて微小な小孔を有するセラミック薄膜を形成させ、或は金属膜を形成させ、フィルターとして用いることもできる。

(作用)

基体小孔開口部に充填された充填材が、基体表面に薄膜を形成させる際の支持体として機能し、小孔開口部を覆って薄膜が形成され、開口部が薄膜の支持枠として機能する。

(実施例)

平均5,000 Åの多数の小孔を有する、 Al_2O_3 焼結体よりなる板状体（厚み10 mm、大きさ10 cm×10 cm）を基体として使用した。

この基体を容器中に収納して脱気し、該容器中に流動パラフィンを注入し、基体の開口部を流動パラフィンで充填した。表面に付着したパラフィ

ンを充分除去し、その一面に銀鍍反応を利用し、厚さ2〜3 μ のAg膜を形成させ、次いで基体をで充分洗滌し、充填されたパラフィンを除去することにより Al_2O_3 。焼結体の開口部を覆って厚さ2〜3 μ のAg膜を形成させた。

(実施例2.)

平均40 μ mの多数の小孔を有するバイコール硝子よりなる実施例1と同一の大きさの板状体を基体として使用した。

実施例1と同様の手段により開口部に低融点合金を充填し、スパッタリング法により厚み0.5 μ Au膜を形成させた。

充填された合金を酸処理によって除去し、バイコール硝子の開口部を覆って厚さ0.5 μ のAu製薄膜を形成させた。

特許出願人 伊勢化学工業株式会社
代理人 梶村 繁 1名

